

5

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56139535 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 10 . 81**

(51) Int. Cl **C08J 5/24**
// B29D 3/02

(21) Application number: **55043855**

(22) Date of filing: **02 . 04 . 80**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SUZUKI KAZUO**
TSUJINO KAZUYUKI

**(54) PREPREG MATERIAL FOR HAND LAY-UP
MOLDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled prepreg with good film releasability and mold drapeability, obtd. by the integral sheeting of a composition primarily composed of an unsaturated polyester resin or a vinyl ester resin between films, followed by UV irradiation.

CONSTITUTION: 100pts.wt. unsaturated polyester resin or vinyl ester resin is compounded with 0.01W1pts.wt. photosensitizer (e.g., benzophenone), 0.1W2.5pts.wt.

curing catalyst (e.g., benzoyl peroxide) and 5W50pts.wt. fiber reinforcer (e.g., glass fiber), to obtain a composition. Then the composition is integrally sheeted between colorless, transparent films with good UV transmittance (e.g., PE), and the surface of the resultant prepreg is aged to a tack-free state by the irradiation of UV for 10secW10min.

EFFECT: The prepreg material is flexible enough to be laid up in a hand lay-up mold, so that it is possible to largely improve processability and working atmosphere.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

5

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—139535

⑮ Int. Cl.³
C 08 J 5/24
// B 29 D 3/02

識別記号
1 0 8

庁内整理番号
7415—4F
7224—4F

⑯ 公開 昭和56年(1981)10月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑰ 手積み成形用プリプレグ材料

⑲ 発明者 辻野一行

⑱ 特 願 昭55—43855

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑳ 出 願 昭55(1980)4月2日

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社

㉒ 発明者 鈴木一男

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

㉓ 代理人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

手積み成形用プリプレグ材料

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂、光増感剤および硬化触媒を含有させ、繊維補強材とともにフィルム間にシート状に一体化し、紫外線を照射してプリプレグ化させてなる手積み成形用プリプレグ材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた作業性により手積み成形で、繊維補強成形物 (FRP成形物) を与える手積み成形用プリプレグ材料に関する。

FRP成形法の中で、手積み成形法 (ハンドレイアップ成形法) は、手廻にFRPの特長をいかした製品が得られることから最も多く利用されているが、生産性の低さ、作業環境の悪さ等の問題点も多く、改善が望まれている。

手積み成形法の改善策の一つとして、材料のプリプレグ方式による手積み成形法が提案され

すでに公知である。

プリプレグ方式による手積み成形法の概略は次のとおりである。

従来より、手積み成形用に使用している成形型を準備し型に離型剤処理を行なう。成形品の必要に応じ成形型にグルコートを塗布硬化させる。一方、成形用に準備したプリプレグ材料を成形型紙に合わせて切断し、プリプレグ材料の表面にあるフィルムの片面をはがし成形型にはりつけ脱泡し残りのフィルムをはがし仕上げる。更に加熱し硬化させ脱型して成形品を得る。

本プリプレグ方式による手積み成形法には、樹脂の秤量、ガラスマットの切断、硬化剤の添加、含浸作業の手間が省けるなど作業時間短縮により生産性が向上する。また樹脂による汚れが少なく、シートの保護フィルムをつけた成形時間が多く、また樹脂が増粘している為、作業中の樹脂中のスチレン逸散が少なく、作業環境が良くなるなど従来の手積み成形法の改善策として有望視されている。しかしながらこの

ような特長を有しながら現在、広く普及するに至っていない理由は、本成形法に適したプリブレグ材料が開発されていない為である。

すなわち、従来公知の方法により製造されているSMC成形用プリブレグ材料は増粘^粘材により増粘され、フィルムはくり時にベタツキがないうところまで熱生増粘されている為、かなり使いシート状材料となるが加圧、加熱により成形される為問題とならず、むしろある程度の硬さがないと加圧されず、完全な成形品を得にくい。

しかしプリブレグ方式による手積み成形法においては、従来のプリブレグ材料をそのまま利用しても材料が硬い為手積みしても型に十分なじまず成形が困難である。一方、型になじみやすいようにプリブレグ熱生初期の材料を利用すればフィルムはくり性が悪く、ベタツキが残ってしまい、良い成形品が得られない。

本発明は、プリブレグ方式による手積み成形法に適したプリブレグ材料を開発する為、種々検討してなされたもので、本発明になるプリブ

レグ材料は、フィルムはくり性がよく、かつやわらかく手積み法により容易に型になじみこれによって、品質の高い成形物が得られる。

本発明は、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂、光増感剤および硬化触媒を含有させ、繊維補強材とともに、フィルム間にシート状に一体化し、紫外線を照射してプリブレグ化させた手積み成形用プリブレグ材料に関する。

本発明になる手積み成形用プリブレグ材料は、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と共に光増感剤を含有させ、繊維補強材とともにフィルム間にシート状に一体化後紫外線を照射することにより、フィルム面より紫外線が照射されプリブレグ化される為、その内部は増粘があまり進まずフィルム面が硬化増粘が進む為、フィルムはくり性が良く、かつ全体としてやわらかく型なじみのよい、プリブレグ材料である。

本発明においては不飽和ポリエステル樹脂お

よびビニルエステル樹脂のいずれかまたはこれら両者の組合せが用いられる。不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和二塩基酸等の酸およびアルコールを反応させて得られる不飽和ポリエステルをスチレンなどの重合性単量体と混合し必要に応じて重合禁止剤、添加剤等を添加して得られるものが用いられ、その種類に特に制限はない。

酸としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和二塩基酸およびこれら酸の無水物が用いられ、これら不飽和二塩基酸の一部にフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸など、あるいはこれら酸の無水物を使用してもよい。

アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-メチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどが用いられ、これらの一部にシ

クロヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなどの一価アルコールあるいはグリセリン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールを使用してもよい。

ビニルエステル樹脂とはポリエポキシドに付加触媒^の存在下で、エポキシ基とおよそ当量の例えばメタクリル酸などの α 、 β -不飽和一塩基酸を付加して得られる反応生成物をスチレンなどの重合性単量体と混合し、必要に応じて重合禁止剤、添加剤等を添加して得られるものである。

光増感剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、シクロヘキサノールなどのアルコールのベンゾインエーテル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ヒドラジンなどいずれでもよく、その添加量も任意であるが、特に効果のあるものはベンジルジメチルケタールでありそ

の添加量は、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂100重量部に対して0.01～1.0重量部が望ましい。

本発明における組成物は、前記光増感剤のほか通常のSMC等のプリプレグ添加物と同様繊維補強材および硬化触媒を含有し、両面をフィルムにおおわれシート状となっている。

硬化触媒はプリプレグシートの貯蔵安定性、速硬化性等を考慮すれば中、高温成形用触媒が好ましい。このような触媒としては例えばベンゾイルパーオキシド、第3級ブチルパーベンゾエート、第3級ブチルパーオクトエート、1,1-ビス(第3級ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン)等の過酸化物型触媒もしくはこれらの混合物、1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ触媒などが用いられその添加量はプリプレグ材料全重量に対して一般に約0.1～2.5重量%とされる。

繊維補強材としては通常ガラス繊維が使用さ

本発明になるプリプレグ材料は常法により製造することができ、不飽和ポリエステル業界で公知のSMC製造設備を利用し紫外線照射設備を付帯させることにより製造できる。すなわち、光増感剤、必要に応じて硬化触媒等を含む不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂を、通常2.5～5.0mmに切断解束した繊維補強材に含浸して両面をフィルムで保護してシート状にする。シート状物の片面又は両面から一定時間紫外線を連続的又は断続的に照射し、プリプレグ表面をタックフリーの状態に熟成してプリプレグ材料とされる。

本発明になるプリプレグ材料はフィルムはくり性が良好で、手積み成形用の型に手積みするのに十分なやわらかさを持ち、手積み成形出来、手積み成形法の欠点である生産性および作業環境を大幅に改善できる。このプリプレグ材料を用いて手積み成形し、加熱硬化させることにより、品質のすぐれた成形品を得ることが出来る。

本発明を実施例および比較例により説明する。

れるがカーボンファイバー、ボロン繊維、ポリビニルアルコール繊維、アクリル繊維、天然繊維たとえば麻等も用いられ、これらを併用してもよい。この使用量はプリプレグ材料の全重量に対して5～50重量%である。

本発明における組成物は、必要に応じて、着色剤、炭酸カルシウム、パール、ガラス粉末などの充てん剤を含んでもよい。

プリプレグ材料に用いられるフィルムにはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル^リデンなどの無着色で透明な紫外線透過の良好なフィルムが使用される。

また本発明に用いられる紫外線照射ランプは一般に市販されている自然空冷式紫外線ランプでよく、その型式は製造するプリプレグ材料の大きさ等により選択すればよい。また紫外線ランプの照射時間はシートの厚さ増感剤との組合せにより異なるが一般的に高圧ランプの場合10～20秒、低圧ランプの場合1～10分の範囲が好ましい。

実施例1

無水マレイン酸50モル、無水フタル酸50モル、プロピレングリコール110モルを不活性ガス気流中で常法に従い、150～220℃で反応させ、得られた不飽和ポリエステル60重量部をヒドロキノン100ppmを含むスチレンモノマ40重量部に溶解し樹脂[A]とした。

この樹脂にベンジルメチルケタール(永瀬産業製 IRGACURE 651)を0.2重量部添加、約1分間攪拌後、さらにベンゾイルパーオキシド(日本油脂製、ナイパーBU)を1.0重量部添加、約1分間攪拌し樹脂液[B]を得た。

一方ポリエチレンのフィルムシートを準備し、その上にチョップドストランドマット(富士ファイバグラス社製 FFM-450)3層を準備し機械的に樹脂[B]をガラスマットにガラス含有量約30重量%になるように常法にしたがい樹脂を供給し、上部よりもう一方のポリエチレンフィルムシートを供給して圧縮含浸脱泡させ、両面ポリエチレンシートで保護された、ガラス含有量約30

重量のシート状混和物〔C〕を得た。

シート状混和物〔C〕に、低圧紫外線ランプ（東芝製、螢光ケミカルランプ FL40SBL）および高圧紫外線ランプ（東芝製、高圧水銀ランプ）を使用して約15cmの距離から所定の時間照射してプリブレグ材料（P-1、P-2、P-3、P-4、P-5、P-6）を得た。

比較例1

実施例1で得た樹脂〔A〕100重量部に、増粘剤として水酸化マグネシウム1.0重量部およびベンゾイルパーオキシドを1.0重量部添加して均一に分散するまで攪拌し成形用樹脂液を得た。この成形用樹脂液を用いて実施例1と同様に両面ポリエチレンシートで保護されたガラス含有量約30重量部のシート状混和物を得た。

このシート状混和物を、40℃の熱室で所定時間加熱して、プリブレグ材料（PB-1、PB-2、PB-3）を得た。

実施例および比較例で製造したプリブレグ材料を用いて、5人用浄化槽の上槽を手積み成形法に

より成形を行ない、手積み成形したものを約100℃/10分加熱して硬化させ脱型し成形品を得た。成形時の作業性および成形品外観を表1に示した。

表1 プリブレグ材料の成形性比較

| 試験条件 | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-5 | P-6 | PB-1 | PB-2 | PB-3 |
| 紫外線照射時間 | 5 | 10 | 2 | — | — | — | — | — | — |
| 低圧ランプ（分） | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 高圧ランプ（秒） | — | — | — | 60 | 120 | 30 | — | — | — |
| 加熱時間 40℃（時間） | — | — | — | — | — | — | 48 | 36 | 24 |
| 作業性 | ○ | ○ | × | ○ | ○ | × | ○ | × | × |
| 1) フィルムはくり性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| 2) 型への密着性、脱泡性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | × | × |
| 成形品外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | × | × |

作業性および外観の評価

○：良好
×：悪
△：○×の中間程度

表1から明らかなように、本発明になるプリブレグ材料を使用し、手積み成形することにより、従来のプリブレグ材料では成形不可能とされていたフィルムはくり性が良好でベトツキがなく、かつ、成形時型への密着脱泡性（はりつけ性）が良好で、外観のすぐれた成形品を得ることが出来る。

このように従来のプリブレグ化法による材料では不可能であったプリブレグ化法による手積み成形法の改善が可能となり手積み成形法の欠点である生産性の低さ、作業環境の悪さ等の問題を解決できるものである。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦